

PAT-NO: JP406239671A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06239671 A  
TITLE: METHOD FOR JOINING ZIRCONIA CERAMIC AND METAL  
PUBN-DATE: August 30, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OSUMI, KAZUO

TANIGUCHI, MASAHIKO

KITA, HIDENORI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

ISUZU MOTORS LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP05046178

APPL-DATE: February 12, 1993

INT-CL (IPC): C04B037/02, B23K001/19

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the bonding strength of a zirconia ceramic to a metal by coating a zirconia ceramic with a metal nitride and bonding a metal to the metal nitride coating surface with an active metal solder material.

CONSTITUTION: The surface of a zirconia ceramic is subjected to ion implantation with N<SB>2</SB><SP>+</SP> ion beam and sputtered with an active metal with an Ar<SP>+</SP> ion beam to form a metal nitride coating layer by using N<SB>2</SB><SP>+</SP> ion beam as an assist. The metal nitride coating layer on the zirconia ceramic is used as a bonding face and a metal is bonded to the face using an active metal solder material. The process is effective

for improving the adhesivity of the  $\text{ZrO}_2$  surface by applying a Zr-O-N layer to the  $\text{ZrO}_2$  surface and forming a nitride coating layer. The metal can be bonded with a surface-activated metal solder material obtained by the simultaneous implantation of metal and N and a joined material having high bonding strength and high reliability can be produced by this process.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-239671

(43)公開日 平成6年(1994)8月30日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 37/02	Z			
	B			
B 2 3 K 1/19	B	8315-4E		

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平5-46178	(71)出願人	000000170 いすゞ自動車株式会社 東京都品川区南大井 6 丁目26番 1 号
(22)出願日	平成 5 年(1993) 2月12日	(72)発明者	大角 和生 神奈川県藤沢市土棚 8 番地 株式会社い すゞセラミックス研究所内
		(72)発明者	谷口 雅彦 神奈川県藤沢市土棚 8 番地 株式会社い すゞセラミックス研究所内
		(72)発明者	北 英紀 神奈川県藤沢市土棚 8 番地 株式会社い すゞセラミックス研究所内
		(74)代理人	弁理士 尾仲 一宗

(54)【発明の名称】 ジルコニア系セラミックスと金属の接合方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、接合強度を強固にすると共に、接合強度の信頼性を向上したジルコニア系セラミックスと金属の接合方法を提供する。

【構成】 本発明は、ジルコニア系セラミックスと金属を活性金属ろう材により接合する場合において、ジルコニア系セラミックスの表面を金属窒化物により被覆したものである。金属窒化物の被膜は $ZrO_2$  /  $Zr-O-N$  /  $MeN_x$  の複合組織を有しており、また、金属MeはTi, Nb, Zrの一種又は二種以上である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジルコニア系セラミックスの表面に $N_2^+$ イオンビームを用いてイオン注入を行った後、 $Ar^+$ イオンビームによってスパッタリングされた活性金属を $N_2^+$ イオンビームをアシストとして金属窒化物をコーティングさせ、前記ジルコニア系セラミックスに前記金属窒化物をコーティングした面を接合面として活性金属ろう材を用いて金属を接合することから成ることを特徴とするジルコニア系セラミックスと金属の接合方法。

【請求項2】 前記金属窒化物は、 $ZrO_2 / Zr-O-N / MeN_x$ の複合組織を有していることを特徴とする請求項1に記載のジルコニア系セラミックスと金属の接合方法。

【請求項3】 前記金属窒化物のMeはTi, Nb, Zrの1種または2種以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載のジルコニア系セラミックスと金属の接合方法。

【請求項4】 前記ジルコニア系セラミックスは安定化ジルコニア、部分安定化ジルコニア及び $ZrO_2$ と $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ 等の酸化物との複合セラミックスから選択される $ZrO_2$ を主成分として含有するセラミックスであることを特徴とする請求項1に記載のジルコニア系セラミックスと金属の接合方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、ジルコニアを主成分とするジルコニア系セラミックスと金属の接合方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ジルコニア系セラミックスと金属との接合方法として、活性金属ろう材を用いる方法が行われている。しかしながら、接合時にジルコニア中の酸素がろう材中に移動したり、接合体を大気中で高温状態で使用した場合に、ろう材が酸化するため安定した接合強度が得られない。そこで、表面に金属元素、 $Al_2O_3$ 等で物理的気相蒸着法PVD、めっき等によるコーティングによる酸化防止法が知られている。

【0003】また、セラミックスの接合法として、特開昭63-8269号公報に開示されたものがある。該セラミックスの接合法は、セラミックス同志或いはセラミックスと金属をろう付けする場合に、セラミックス表面をアルミナ、シリカ系のセラミックスで表面処理した後、活性金属を含むろう材で相手側のセラミックス或いは金属とろう付けしたものである。

【0004】また、特開昭61-77681号公報に開示された窒化物セラミックスの接合方法は、 $Si_3N_4$ 又は $AlN$ の表面に窒素を含有せしめ、その表面にAl, Ti, Si, Nb, Zr等の金属を介在せしめて同様の処理を施した $Si_3N_4$ 又は $AlN$ 又は金属を、窒素ガス雰囲気中で加熱することにより、 $Si_3N_4$ 又は

$AlN$ の表面に含有せしめた窒素を、介在せしめた金属へ拡散せしめて介在せしめた金属の一部又は全部を窒化物に変換すると同時に前記窒化物同志又は前記窒化物と金属とを接合したものである。

【0005】また、特開平2-184577号公報に開示されたセラミックス接合部材は、セラミックス接合部材の、セラミックスの表面に前記セラミックスと金属とからなる混合層が形成され、前記混合層はろう材を介して他部材と接合しているものであり、前記混合層の形成は、金属の蒸着法あるいはスパッタリング法等による金属被膜を形成しながら、セラミックス基材及び形成する金属被膜との非反応性ガスイオンを注入して形成したものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記で述べたセラミックスと金属との接合方法は、セラミックス表面にコーティングした被膜が剥がれ易く、接合強度にばらつきが発生し、接合強度の信頼性に劣るという問題がある。また、セラミックスの表面に酸化物をコーティングした場合に、ろう材との濡れ性はさほど向上しないという問題がある。また、接合部の寸法制度を向上させるためには、コーティング層の厚さを薄く均一にすることが必要になるが、従来の方法ではコーティング層の厚さの均一性と強度を両立させることは困難であった。

【0007】また、前掲特開平2-184577号公報に開示されたセラミックス接合部材は、セラミックスの表面に注入した窒素と金属を熱処理した後、窒化物の膜を形成しているため、表面が活性な状態でなく、接合強度に対する上記のような問題を有している。

【0008】そこで、この発明の目的は、上記の課題を解決することであり、セラミックスの表面に $N_2$ を注入し、 $ZrO_2$ の表面に $Zr-O-N$ の層を設けて窒化物の被膜を形成し、セラミックスと金属との密着性を向上させ、また、金属とNを同時に打ち込んで表面を活性な状態にしてろう材によって金属を接合し、それによって接合強度を向上させるジルコニア系セラミックスと金属の接合方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】この発明は、上記の目的を達成するために、次のように構成されている。即ち、この発明は、ジルコニア系セラミックスの表面に $N_2^+$ イオンビームを用いてイオン注入を行った後、 $Ar^+$ イオンビームによってスパッタリングされた活性金属を $N_2^+$ イオンビームをアシストとして金属窒化物をコーティングさせ、前記ジルコニア系セラミックスに前記金属窒化物をコーティングした面を接合面として活性金属ろう材を用いて金属を接合することから成ることを特徴とするジルコニア系セラミックスと金属の接合方法に関する。

【0010】また、このジルコニア系セラミックスと金

属の接合方法において、前記金属窒化物は、 $ZrO_2 / Zr-O-N / MeN_x$  の複合組織を有しているものである。

【0011】また、このジルコニア系セラミックスと金属の接合方法において、前記金属窒化物のMeはTi, Nb, Zrの1種または2種以上である。

【0012】また、このジルコニア系セラミックスと金属の接合方法において、前記ジルコニア系セラミックスは安定化ジルコニア、部分安定化ジルコニア及び $ZrO_2$ と $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ 等の酸化物との複合セラミックスから選択される $ZrO_2$ を主成分として含有するセラミックスである。

【0013】

【作用】この発明によるジルコニア系セラミックスと金属の接合方法は、上記のように構成されており、次のように作用する。即ち、このジルコニア系セラミックスと金属の接合方法は、ジルコニア系セラミックスの表面に $N_2^+$ イオンビームを用いてイオン注入を行った後、 $Ar^+$ イオンビームによってスパッタリングされた活性金属を $N_2^+$ イオンビームをアシストとして金属窒化物をコーティングさせたので、 $ZrO_2$ の表面に $Zr-O-N$ の層を設けて窒化物の被膜を形成して密着性を向上でき、金属とNを同時に打ち込んで表面を活性化状態にして活性金属ろう材によって金属を接合し、それによって接合強度を強固に信頼性に富んだ接合体を得ることができる。

【0014】

【実施例】以下、この発明によるセラミックスと鉄鋼材料との接合体の実施例を説明する。このジルコニア系セラミックスと金属の接合方法は、主として、ジルコニア系セラミックスと金属を活性金属ろう材により接合する場合において、ジルコニア系セラミックスの表面を金属窒化物により被覆し、そのコーティング面を接合面として活性金属ろう材を用いて金属を接合したものである。

【0015】即ち、このジルコニア系セラミックスと金属の接合方法は、ジルコニア系セラミックスの表面に $N_2^+$ イオンビームを用いてイオン注入を行った後、 $Ar^+$ イオンビームによってスパッタリングされた活性金属を $N_2^+$ イオンビームをアシストとして金属窒化物をコーティングさせ、前記ジルコニア系セラミックスに前記金属窒化物をコーティングした面を接合面として活性金属ろう材を用いて金属を接合することから成ることを特徴とするものであり、活性金属ろう材の酸化を防止することができ、ジルコニア系セラミックスと金属との接合体は高強度で安定した接合強度を有するものである。即ち、ジルコニア系セラミックスの基材と金属窒化物膜とは剥離し難い強固な接合層を形成することができる。また、このジルコニア系セラミックスと金属の接合方法において、セラミックス表面に形成されるコーティング面

の厚さは、 $0.5 \sim 1.5 \mu m$ の均一な厚さに形成でき、成膜したことにより表面粗さが影響を受けることはない。

【0016】また、このジルコニア系セラミックスと金属の接合方法において、ジルコニア系セラミックスの表面に形成される金属窒化物は、 $ZrO_2 / Zr-O-N / MeN_x$  の複合組織を有しているものである。また、金属窒化物の金属MeはTi, Nb, Zrの1種または2種以上で構成されている。更に、ジルコニア系セラミックスとしては、 $ZrO_2$ を主成分として含有するセラミックスであり、 $Y_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $CeO_2$ 等の酸化物を固溶させた安定化ジルコニア、部分安定化ジルコニア、及び $ZrO_2$ と $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ 等の酸化物との複合セラミックスから選択されるセラミックスである。

【0017】次に、この発明によるジルコニア系セラミックスと金属の接合方法の具体的な実施例を説明する。3モル%の $Y_2O_3 - ZrO_2$ 〔Y-PSZ（部分安定化ジルコニア）〕の表面に、下記の条件でイオン注入を行って、スパッタリングされた活性金属Ti, Nb, Zrを $N_2^+$ イオンビームをアシストとして金属窒化物をコーティングした。即ち、金属窒化物のコーティング層は、Ti窒化物（窒化チタンTiN）、Nb窒化物（窒化ニオブNbN）、Zr窒化物（窒化ジルコニウムZrN）の層である。 $N_2^+$ イオンビームを用いてイオン注入の条件については、使用元素は $N_2$ を用い、ガス流量は $5 sccm$ であり、加速電圧は $0.43 kV$ であり、また、加速電流は $20 mA$ であった。スパッタリングの条件については、使用元素はTi, Nb, Zrを用い、使用ガスはArを用い、ガス流量は $5 sccm$ であり、加速電圧は $1.002 kV$ であり、また、加速電流は $200 mA$ であった。更に、 $N_2^+$ イオンビームのアシストの条件については、使用ガスは $N_2$ を用い、ガス流量は $5 sccm$ であり、加速電圧は $0.46 kV$ であり、加速電流は $20 mA$ であり、成膜真空度は $2.0 \times 10^{-4} torr$ であり、成膜時間は $5 \sim 6$ 時間であり、また、膜厚は $0.8 \sim 1 \mu m$ であった。

【0018】次に、Y-PSZとクロムモリブデン鋼をAu-Cu-Tiろう材を用いて真空中 $870^\circ C$ にて接合を行った。得られた接合体を常温及び $350^\circ C$ で1時間保持して、引張試験を行い、接合体の接合強度を測定した。ここで、この発明によるジルコニア系セラミックスと金属との接合体と、他の接合体とを比較するため、比較接合体1として金属窒化物を成膜しなかったY-PSZと金属との接合体、及び比較接合体2としてMo-Mn法によって表面をメタライジングしたY-PSZと金属との接合体を作製した。それらの結果を表1に示す。

【表1】

試 料	試験温度 (°C)	成膜組成	平均引張強度 (最低強度～最高強度) (MPa)
比較接合体1	25	なし	68.5 (42.7～104.7)
比較接合体1	350	なし	32.9 (9.9～52.6)
比較接合体2	25	Mo, Mn	102.6 (72.9～134.7)
比較接合体2	350	Mo, Mn	99.8 (75.3～128.5)
本発明接合体	25	Ti, N	125.8 (83.8～146.2)
本発明接合体	350	Ti, N	121.1 (78.9～153.6)
本発明接合体	25	Nb, N	124.3 (82.7～146.0)
本発明接合体	350	Nb, N	126.4 (82.1～143.4)
本発明接合体	25	Zr, N	131.4 (110.4～152.8)
本発明接合体	350	Zr, N	135.6 (110.1～159.5)

【0019】表1から分かるように、金属窒化物を成膜したY-PSZと金属との接合体は、比較試験片のものに比較して、強度は高く、高温においても強度低下を抑制することが分かる。即ち、比較接合体1は、25℃で平均引張強度68.5MPaであり、350℃で平均引張強度32.9MPaであった。比較接合体2は、25℃で平均引張強度102.6MPaであり、350℃で平均引張強度99.8MPaであった。この発明による接合方法で作製した接合体については、金属窒化物が窒化チタンTiNの場合には、25℃で平均引張強度125.8MPaであり、350℃で平均引張強度121.1MPaであった。金属窒化物が窒化ニオブNbNの場合には、25℃で平均引張強度124.3MPaであり、350℃で平均引張強度126.4MPaであった。金属窒化物が窒化ジルコニウムZrNの場合には、25℃で平均引張強度131.4MPaであり、350℃で平均引張強度135.6MPaであった。

【0020】また、未処理の比較接合体1のY-PSZの表面粗さは $R_{max}=0.5\mu m$ であった。メタライズをした比較接合体2のY-PSZの表面粗さは $R_{max}=5\sim 13\mu m$ と粗くなった。これらの比較接合体に\*

\* 対して、この発明による金属窒化物を成膜したY-PSZの表面は未処理のものと変わらず、 $R_{max}=0.5\mu m$ であった。

【0021】

【発明の効果】この発明によるジルコニア系セラミックスと金属の接合方法は、上記のように構成されており、次のような効果を有する。即ち、このジルコニア系セラミックスと金属の接合方法は、ジルコニア系セラミックスの表面に $N_2^+$ イオンビームを用いてイオン注入を行い、表面をZr-O-Nの複合組織とした後に、その上に $Ar^+$ イオンビームによってスパッタリングされた活性金属を $N_2^+$ イオンビームをアシストとして金属窒化物を成膜させることによって、基盤と剥がれ難い強固な金属窒化物膜を形成することができる。しかも、成膜厚さは、均一な厚さを有しており、成膜したことにより表面粗さが影響を受けることがない。それ故に、金属窒化物で被覆したジルコニア系セラミックスを金属との接合に用いることにより、活性金属、ろう材の酸化を防止することができ、接合強度の強固にでき、接合強度の信頼性を向上できる。